

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

181203

REC'D	15 JAN 2004
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年12月25日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-373936  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2002-373936]

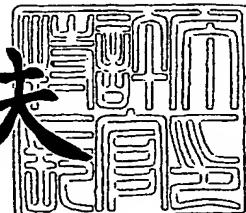
出願人      東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J98644A1  
【提出日】 平成14年12月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C03F 7/039  
【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法  
【請求項の数】 15  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内  
【氏名】 竹下 優  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内  
【氏名】 宮入 美和  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内  
【氏名】 羽田 英夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内  
【氏名】 岩井 武  
【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100106909

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】 100064908

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

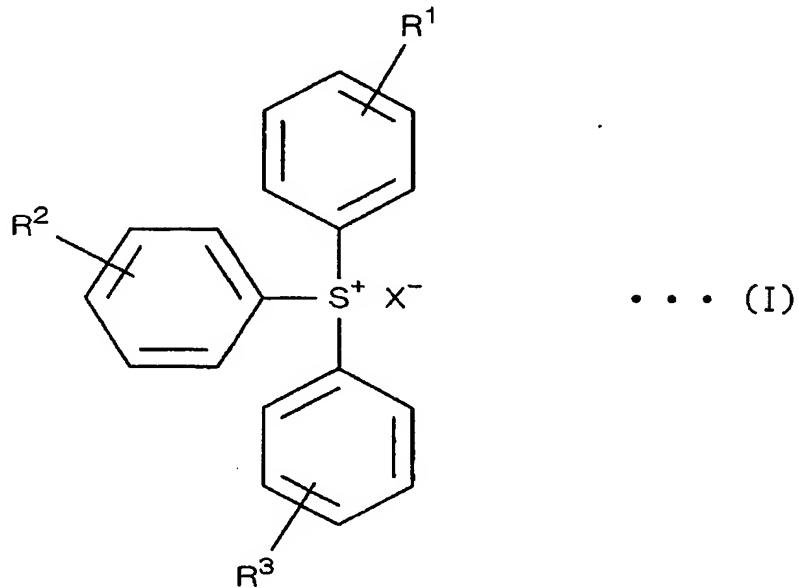
【発明の名称】 レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、有機溶剤 (C) とを含むレジスト組成物であって、

前記 (B) 成分が、下記一般式 (I)

【化 1】



[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し；X<sup>-</sup>はアニオンを表す]

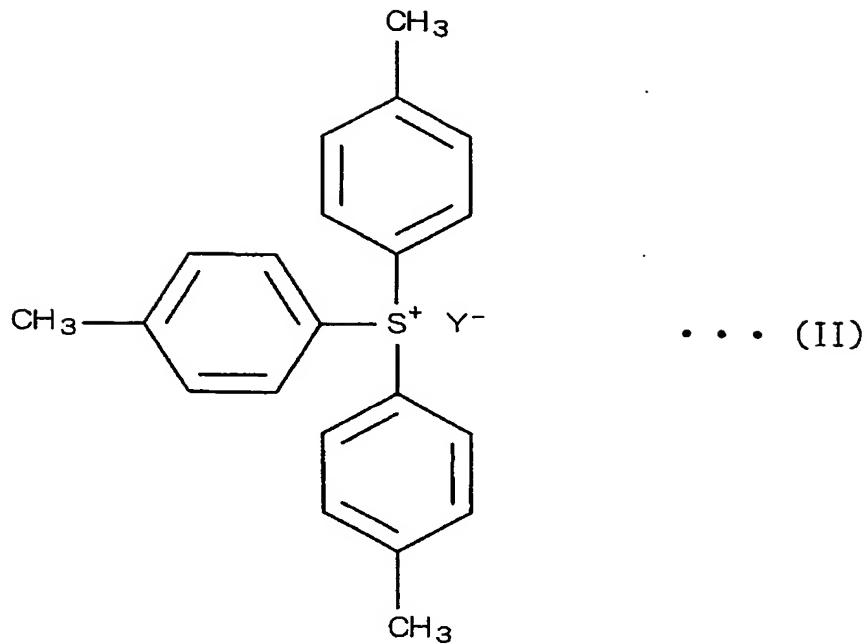
で表される化合物であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 前記 (B) 成分が、前記X<sup>-</sup>が置換又は未置換の脂肪族又は芳香族のアルキルスルホン酸イオンである化合物である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】 前記 (B) 成分が、前記アルキルスルホン酸イオンの脂肪族又は芳香族アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである化合物である請求項 2 記載のレジスト組成物。

【請求項 4】 前記 (B) 成分が、下記式 (I I)

【化2】



[式中、Y<sup>-</sup>はトリフルオロメタンスルホン酸イオン、ノナフルオロブタンスルホン酸イオン又はパーカルオロオクチルスルホン酸イオンである]  
で表される化合物である請求項3に記載のレジスト組成物。

**【請求項5】** 前記(A)成分が、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する樹脂を含む請求項1～4のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

**【請求項6】** 前記(A)成分が、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する樹脂を含む請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

**【請求項7】** 前記(A)成分が、さらに、ラクトン単位を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a2)を有する樹脂を含む請求項6記載のレジスト組成物。

**【請求項8】** 前記(A)成分が、さらに、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a3)を有する樹脂を含む請求項6又は7記載のレジスト組成物。

【請求項9】 前記構成単位（a1）が2-(1-アダマンチル)-2-アルキル(メタ)アクリレートから誘導される構成単位である請求項6～8のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項10】 前記構成単位（a2）がノルボルナンラクトン基含有(メタ)アクリレートから誘導される構成単位である請求項7～9のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記構成単位（a3）が3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートから誘導される構成単位である請求項8～10のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 前記(C)成分が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと極性溶剤との混合溶剤である請求項1～11のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 前記極性溶剤が乳酸エチルである請求項12に記載のレジスト組成物。

【請求項14】 さらに2級又は3級の低級脂肪族アミン成分(D)を含む請求項1～13のいずれか1項に記載のレジスト組成物。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか1項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短

波長化が行われている。

微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を有機溶剤に溶解した化学增幅型レジスト組成物が知られている（例えば、特許文献1乃至3参照）。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開2002-201232号公報

#### 【特許文献2】

特開2002-278069号公報

#### 【特許文献3】

特開2002-278071号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

上述のような化学增幅型レジスト組成物に記載されている様に汎用的な酸発生剤として、無置換のトリフェニルスルホニウム塩やトリ（tert-ブチルフェニル）スルホニウム塩が知られている。このようなオニウム塩は古くから知られており、低価格で入手も容易である。

しかし、このようなオニウム塩を用いてレジスト層を形成し、例えばArFエキシマレーザー（波長=193nm）で露光を行なってレジストパターンを形成した場合、レジストパターン形状が不十分である問題があった。

すなわち、例えば前者のオニウム塩では、ラインアンドスペース（L&S）パターンを形成した場合に、トップ部分が小さくなつてレジストパターンの断面観察でテーパー状になつたり、膜減りが生じたり、ライン側壁にホワイトバンドが見られるなどの現象が生じてしまつてゐた。なお、ホワイトバンドとは、上記テーパー形状をレジストパターンの真上から観察した場合、ライン側壁に現われる白線である。

### 【0005】

また、逆に後者のオニウム塩では、ラインの断面形状が、T-トップ状になる

傾向があった。

よって、本発明の課題は、得られるレジストパターンの形状に優れるレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することである。

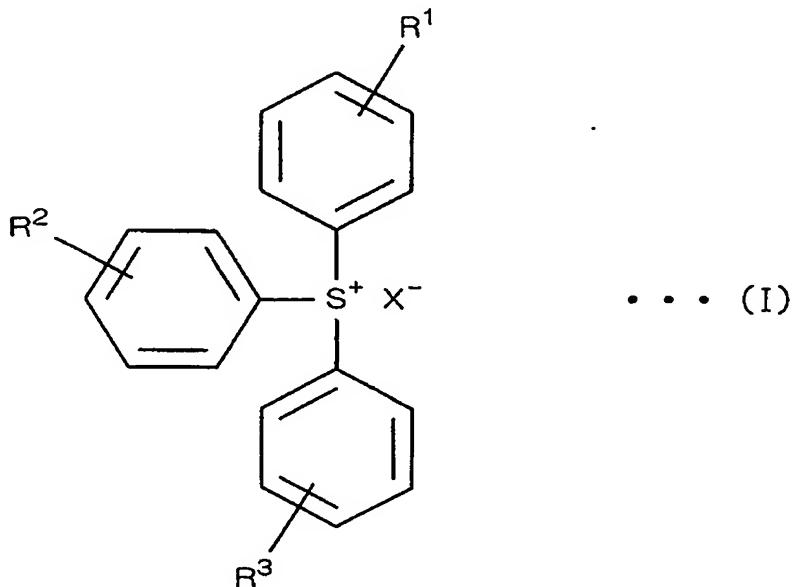
### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、特定の酸発生剤を配合したレジスト組成物を用いることにより、良好な形状のレジストパターンが得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、前記課題を解決する本発明の第1の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むレジスト組成物であって、前記（B）成分が、下記一般式（I）

#### 【化3】



[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し；X<sup>-</sup>はアニオンを表す]

で表される化合物であることを特徴とするレジスト組成物である。

前記課題を解決する本発明の第2の発明は、前記レジスト組成物を基板上に塗

布し、プレベークし、選択的に露光した後、P E B (露光後加熱) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る実施の形態について、例を挙げて詳細に説明する。

なお、本明細書中、「(メタ) アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を意味する。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。また、「(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位」を(メタ) アクリレート構成単位ということがある。また、「ラクトン単位」とは、単環又は多環式のラクトンから1個の水素原子を除いた基である。

### 【0008】

#### 《ポジ型レジスト組成物》

##### < (B) 成分 >

本発明は、(B) 成分が、前記一般式 (I) で表される化合物(以下、化合物 (I) という)であることを特徴とするものである。すなわち、(B) 成分として前記一般式 (I) で表される化合物を用いればよい。

### 【0009】

一般式 (I) 中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれメチル基であってもエチル基であってもよいが、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は同じであることが好ましく、特に、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>が全てメチル基であることが好ましい。これにより、得られるレジストパターンの形状は、テーパー状あるいはT-トップ状になりにくい垂直性の高い良好なものとなる。また、レジストパターンの側壁のホワイトバンドも改善される。さらに、パーティクルリスク(異物が発生しにくい保存安定性)が低く、D O F のフォーカスマージンも大きく好ましい。

また、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、各フェニル基の任意の位置に結合していてよいが、工業上入手し易いなどの点で、パラ位に結合していることが好ましい。

### 【0010】

X-としては、特に制限はなく、化学增幅型レジスト組成物用の酸発生剤にお

いて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができるが、半導体素子製造においては、なるべく金属イオンを用いない方が、半導体素子の信頼性が高まることを考慮すると、ヒ素やスズ等の金属イオンを含まないアニオンであることが好ましい。

### 【0011】

X-として好ましく用いられるアニオンとしては、置換又は未置換の脂肪族又は芳香族のアルキルスルホン酸イオンを挙げることができる。

このアルキルスルホン酸イオンとしては、発生した酸のレジスト膜中で拡散度合いの点から、炭素原子数1～10、さらには1～8のものが好ましい。また、アルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよいが、上記同様拡散の度合いの点から、直鎖状が好ましい。

### 【0012】

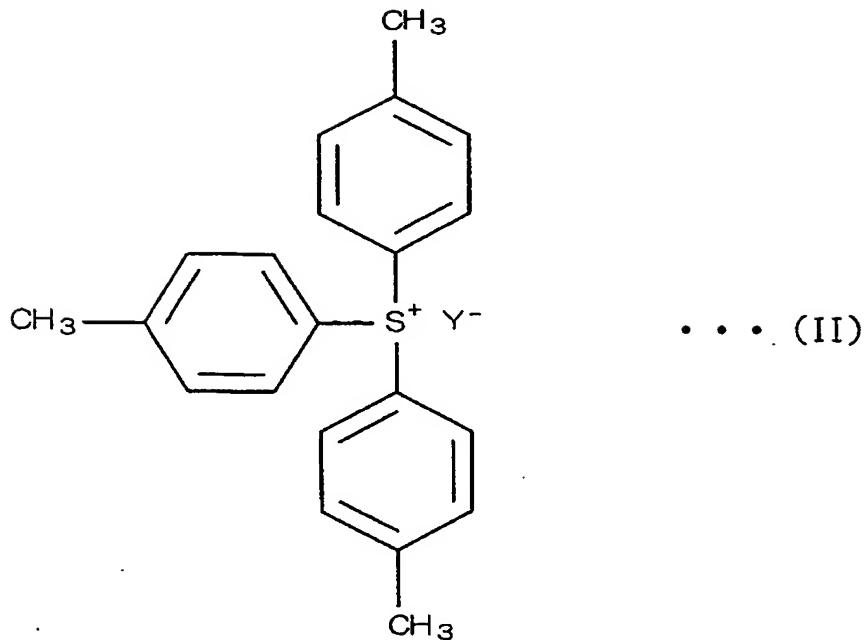
このようなアルキルスルホン酸イオンとしては、特に、脂肪族又は芳香族アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

該アルキル基の水素原子のフッ素化率としては、好ましくは50～100%、さらに好ましくは水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強いので好ましい。

具体的には、下記式(I I)で表される化合物を例示することができる。

### 【0013】

## 【化4】



[式中、Y<sup>-</sup>はトリフルオロメタンスルホン酸イオン、ノナフルオロブタンスルホン酸イオン又はパーカルオロオクチルスルホン酸イオンである]

## 【0014】

上述のような化合物（I）【式（II）の化合物を含む】は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0015】

（B）成分の配合量は、後述する（A）成分等の他の成分とのバランスを考慮して、適宜決定すればよいが、通常、（A）成分100質量部に対し、0.5～20質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部以上とすることにより、パターン形成が十分に行われる。一方、20質量部以下とすることにより、均一な溶液が得られやすく、良好な形状のレジストパターンが得られる。また、パーティクルリスクが低減され、保存安定性が向上する傾向がある。

## 【0016】

なお、化合物（I）は、スルホニウム塩を製造するために一般に用いられている方法により製造することができる。

一般に用いられている方法としては、まずスルフィド誘導体（例えば、ビス（

p-メチルフェニル) スルフィド) をp-メチルフェニルマグネシウムプロマイドのようなグリニヤール試薬とアニオン部に相当する塩(例えばノナフルオロブタンスルホン酸カリウム塩)といっしょに有機溶媒中反応させる方法が挙げられる。

### 【0017】

#### < (A) 成分 >

(A) 成分としては、通常、化学增幅型レジスト用のベース樹脂として用いられている、一種又は2種以上のアルカリ可溶性樹脂又はアルカリ可溶性となり得る樹脂が使用可能である。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。本発明のレジスト組成物は、好ましくはポジ型である。

ネガ型の場合、レジスト組成物には、(B) 成分と共に架橋剤が配合される。そして、レジストパターン形成時に、露光により(B) 成分から酸が発生すると、かかる酸が架橋剤に作用し、(A) と(B) 成分間でが架橋が起こり、アルカリ不溶性となる。前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基又はアルコキシメチル基を有するメラミン、尿素又はグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤が用いられる。

### 【0018】

ポジ型の場合は、(A) 成分はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により(B) 成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、(A) 成分がアルカリ可溶性となる。

### 【0019】

(A) 成分は、特に、(メタ) アクリレート構成単位を有する樹脂を含むことが好ましい。(A) 成分においては、(メタ) アクリレート構成単位を好ましくは20モル%以上、より好ましくは50モル%以上含むことが(B) 成分による効果が高まり望ましい。

### 【0020】

具体的には、例えば以下の構成単位(a1)を含む樹脂が好ましい。

(a 1) : 酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリレート構成単位。

この樹脂は、さらに、任意に下記構成単位 (a 2) ~ (a 4) を含んでいてよい。

(a 2) : ラクトン単位を有する (メタ) アクリレート構成単位。

(a 3) : 水酸基を有する (メタ) アクリレート構成単位。

(a 4) : (a 1) ~ (a 3) 以外の構成単位。

### 【0021】

#### [構成単位 (a 1) ]

構成単位 (a 1) の酸解離性溶解抑制基は、露光前の (A) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後に酸発生剤から発生した酸の作用により解離し、この (A) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

酸解離性溶解抑制基としては、例えば A r F エキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。一般的には、(メタ) アクリル酸のカルボキシル基と環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成するものが広く知られている。

### 【0022】

構成単位 (a 1) としては、特に、透明性と対ドライエッティングに優れることから脂肪族の多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を含む構成単位を含むことが好ましい。このような多環式基としては、A r F レジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 1 個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

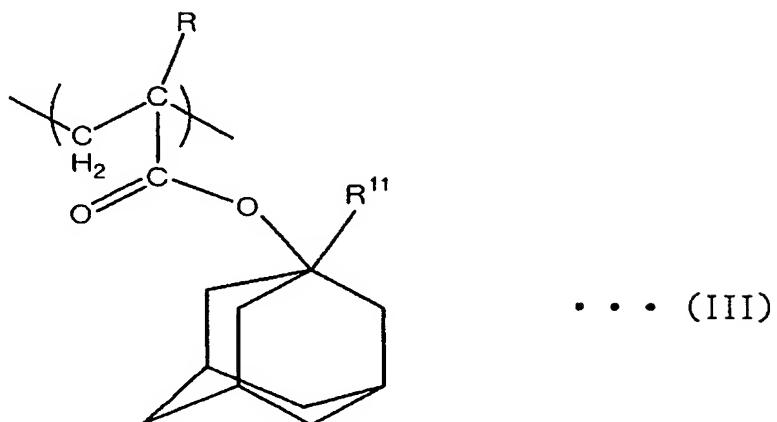
これらの中でもアダマンタンから 1 個の水素原子を除いたアダマンチル基、ノルボルナンから 1 個の水素原子を除いたノルボルニル基、テトラシクロドデカンから 1 個の水素原子を除いたテトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

## 【0023】

具体的には、構成単位（a1）が、以下の一般式（III）、（IV）又は（V）から選択される少なくとも1種であると好ましい。

## 【0024】

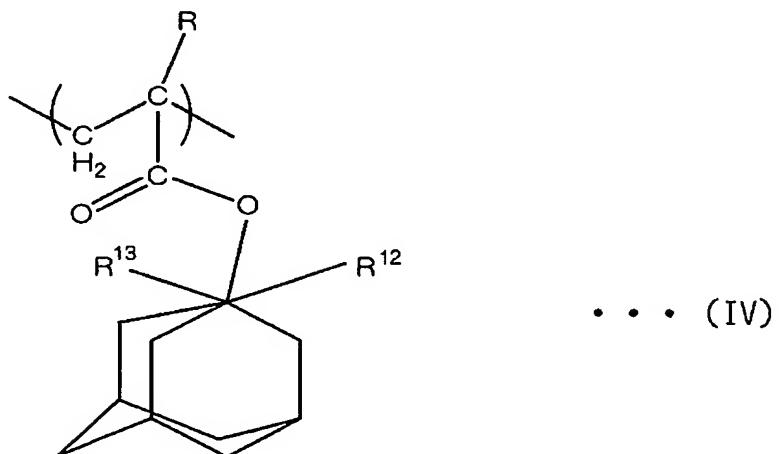
## 【化5】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>11</sup>は低級アルキル基である。)

## 【0025】

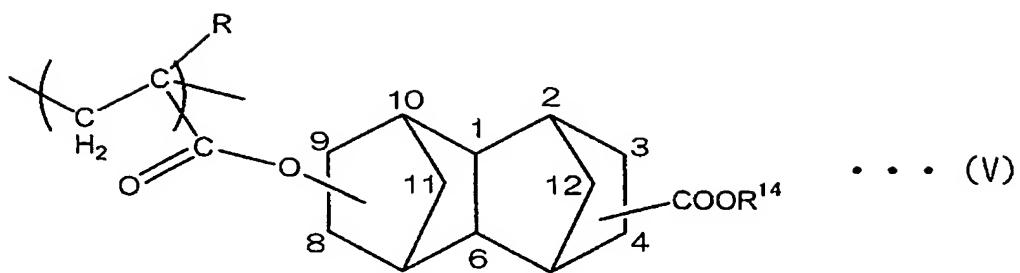
## 【化6】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

## 【0026】

## 【化7】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>14</sup>は第3級アルキル基である。)

## 【0027】

前記一般式(I I I)で表される構成単位は、(メタ)アクリレート構成単位に炭化水素基がエステル結合したものであって、エステル部の酸素原子(—O—)に隣接するアダマンチル基の炭素原子に、直鎖又は分岐鎖アルキル基が結合することにより、このアダマンチル基の環骨格上に第3級アルキル基が形成される。

## 【0028】

式中、R<sup>11</sup>としては、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2～5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。なお、工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

## 【0029】

前記一般式(I V)で表される(メタ)アクリレート構成単位は、前記一般式(I I I)と同様に、(メタ)アクリレート構成単位に炭化水素基が結合したものであって、この場合は、(メタ)アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子(—O—)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中に、さらにアダマンチル基のような環骨格が存在するものである。

R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキ

ル基であると好ましい。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

より具体的には、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して、上記R<sub>11</sub>と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。中でも、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

### 【0030】

前記一般式(V)で表される構成単位は、(メタ)アクリレート構成単位のエステルではなく、別の末端部のエステルの酸素原子(-O-)に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、(メタ)アクリレート構成単位と該エステルとがテトラシクロドデカニル基のような環骨格に連結されているものである。

### 【0031】

式中、R<sub>14</sub>は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

また、基-COO R<sub>14</sub>は、式中に示したテトラシクロドデカニル基の3又は4の位置に結合していてよいが、異性体として共に含まれるのでこれ以上は特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基は、テトラシクロドデカニル基の9又は10の位置に結合していてよいが、上記と同様に、異性体として共に含まれるので特定できない。

### 【0032】

これらの中でも、好ましくは一般式(III)、(IV)で表される構成単位の少なくとも一方を用いることが好ましい。特に、一般式(III)で表される構成単位を用いることが好ましく、この場合は、R<sub>11</sub>がメチル基又はエチル基のものが好ましい。また、一般式(III)、(IV)の構成単位を両方用いることも好ましく、この場合は、R<sub>11</sub>がメチル基、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>がメチル基である場合が、解像度に優れ、好ましい。

### 【0033】

構成単位(a1)は、(A)成分の全構成単位の合計に対して、前記構成単位(a1)が20~60モル%、好ましくは30~50モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物として用いたと

きに、ポリマーの溶解性が酸の作用によって変化しやすく解像性に優れる。上限値をこえると他の構成単位とのバランス等の点からレジストパターンと基板との密着性が劣化するおそれがある。

### 【0034】

#### [構成単位 (a2)]

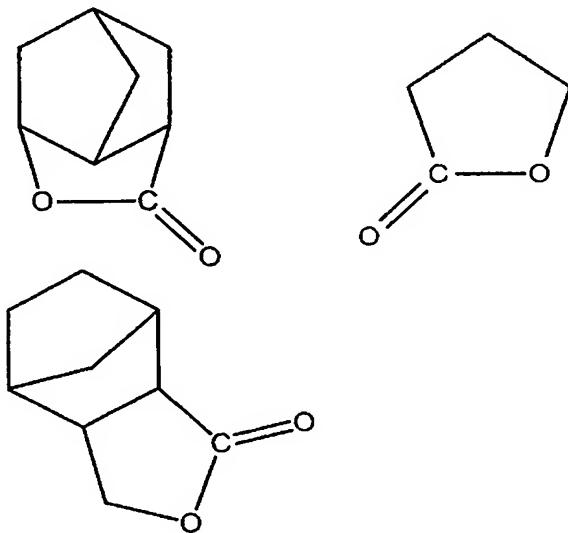
ラクトン単位、つまり单環又は多環式のラクトンから水素原子を1つを除いた基は極性基であるため、構成単位 (a2) は、(A) 成分をポジ型レジスト組成物として用いたときに、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効である。

そして、構成単位 (a2) は、このようなラクトン単位を備えていれば特に限定するものではない。

ラクトン単位としては、具体的には、以下の構造式を有するラクトンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。

### 【0035】

#### 【化8】

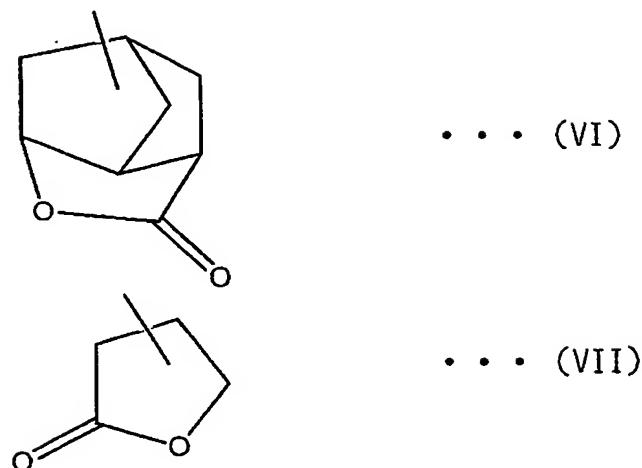


### 【0036】

また、構成単位 (a2) において、前記ラクトン単位が、以下の一般式 (V I) 又は (V I I) から選択される少なくとも1種であると好ましい。

### 【0037】

【化9】

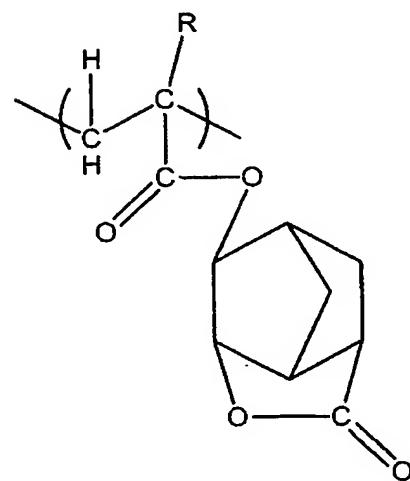


【0038】

前記構成単位（a2）として、さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される（メタ）アクリレート構成単位が挙げられる。

【0039】

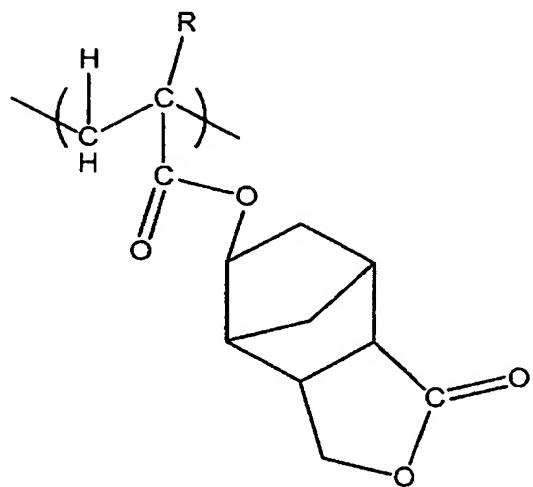
【化10】



（式中、Rは水素原子又はメチル基である。）

【0040】

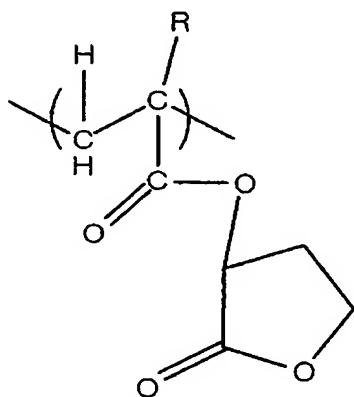
【化11】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0041】

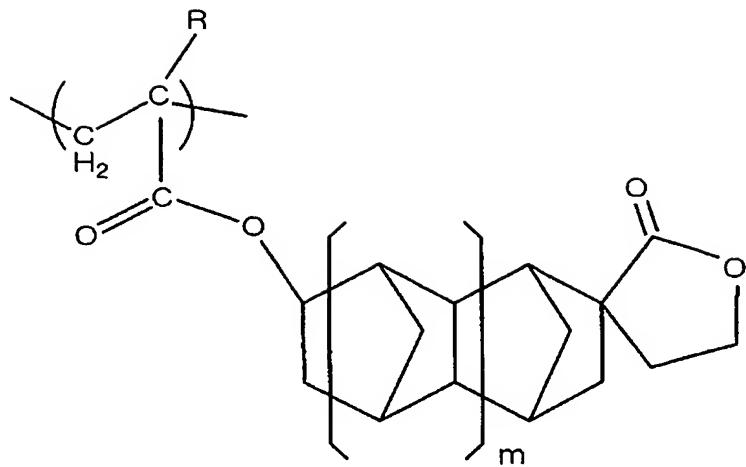
【化12】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0042】

## 【化13】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、mは0又は1である。)

## 【0043】

これらの中でも、 $\alpha$ 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の $\gamma$ -ブチロラクトンエステル(【化12】)又はノルポルナンラクトンエステル(【化10】)が、特に工業上入手しやすく好ましい。

## 【0044】

構成単位(a2)は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、20~60モル%、より好ましくは30~50モル%含まれていると好ましい。下限値より小さないと、解像性が低下し、上限値をこえるとレジスト溶剤に溶けにくくなるおそれがある。

## 【0045】

## [構成単位(a3)]

前記構成単位(a3)は水酸基を含有するため、構成単位(a3)を用いることにより、(A)成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。したがって、構成単位(a3)は解像性の向上に寄与するものである。

構成単位(a3)としては、例えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができ、例えば水酸基含有多環式基を含むことが好ましい。

多環式基としては、前記構成単位（a 1）の説明において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

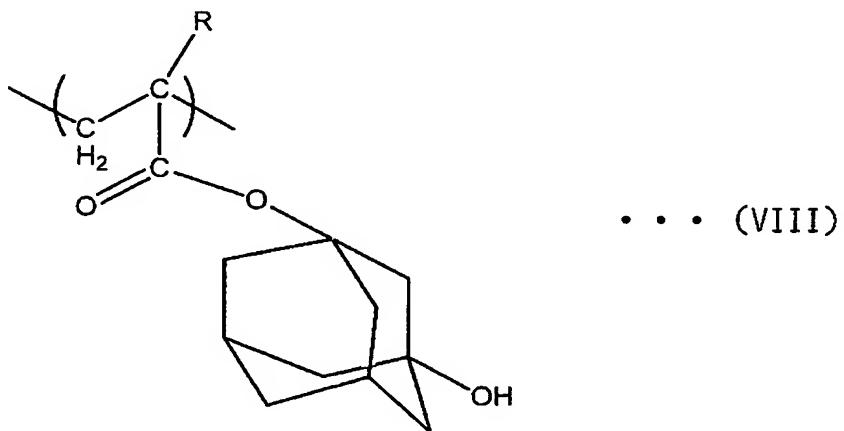
具体的に、構成単位（a 3）としては、水酸基含有アダマンチル基（水酸基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。）や、カルボキシル基含有テトラシクロドデカニル基（カルボキシル基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。）を有するものが好ましく用いられる。

#### 【0046】

特に、水酸基含有アダマンチル基が好ましく用いられる。具体的には、構成単位（a 3）が、以下の一般式（VIII）で表される構成単位であると、耐ドライエッティング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

#### 【0047】

#### 【化14】



（式中、Rは水素原子又はメチル基である。）

#### 【0048】

構成単位（a 3）は、（A）成分を構成する全構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは10～40モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、LER（ラインエッジラフネス）の向上効果が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等からレジストパターン形状が劣化するおそれがある。

#### 【0049】

## [構成単位 (a 4) ]

この樹脂は、さらに、任意に、前記構成単位 (a 1) ~ (a 3) 以外の他の構成単位 (a 4) を含んでいてもよい。

構成単位 (a 4) は、上述の構成単位 (a 1) ~ (a 3) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではない。すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン、水酸基を含有しないものであればよい。例えば多環式基を有する (メタ) アクリレート構成単位などが好ましい。この様な構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン (ライン幅 1 に対してスペース幅が 1. 2 ~ 2 のラインアンドスペースパターン) の解像性に優れ、好ましい。

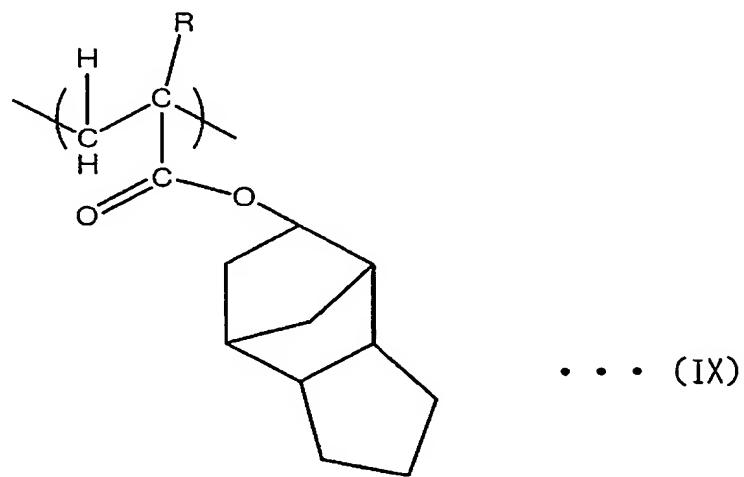
多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a 1) の場合に例示したものと同様のものを例示することができ、ArF ポジレジスト材料や KrF ポジレジスト材料等として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

これら構成単位 (a 4) として、具体的には、下記式 (IX) ~ (XI) の構造のものを例示することができる。

## 【0050】

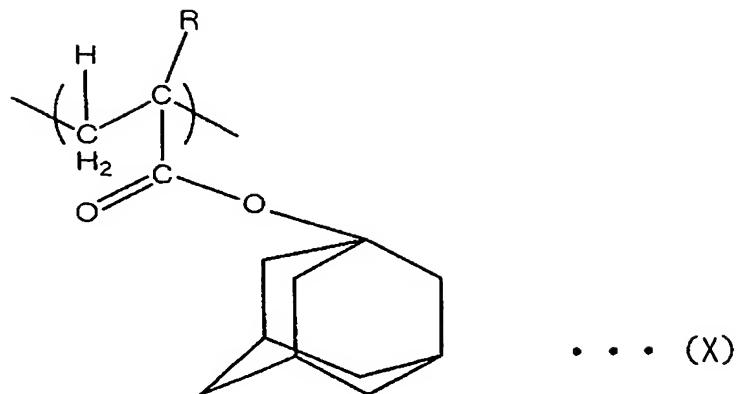
## 【化15】



(式中 R は水素原子又はメチル基である)

【0051】

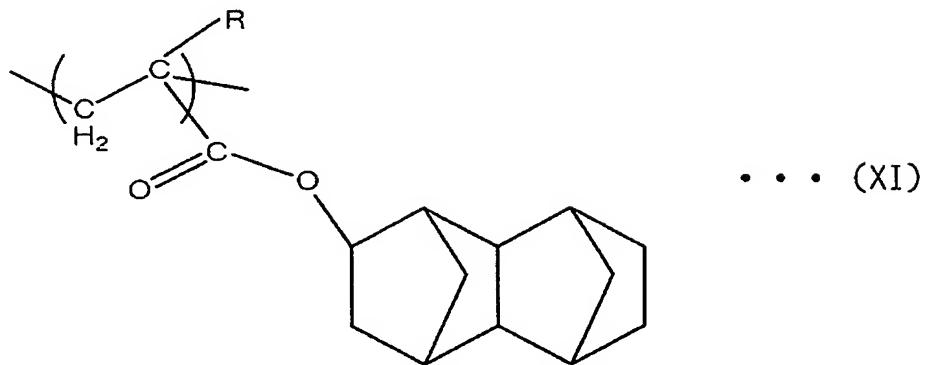
【化16】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0052】

【化17】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0053】

構成単位 (a4) は、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%含まれていると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

【0054】

(A) 成分の構成単位は、構成単位 (a1) に対し構成単位 (a2) ~ (a4)

) を用途等によって適宜選択して組み合わせて用いてよく、特に、構成単位 (a 1) ~ (a 4) を全て含むものが、耐エッチング性、解像性、レジスト膜と基板との密着性などから好ましい。なお、用途等に応じて構成単位 (a 1) ~ (a 4) 以外の構成単位を組み合わせて用いることも可能である。

#### 【0055】

例えば、構成単位 (a 1) 及び (a 2) の二元系のポリマーの場合、構成単位 (a 1) は、全構成単位中 30~70 モル%、好ましくは 40~60 モル% とし、構成単位 (a 2) は 30~70 モル%、好ましくは 40~60 モル% とすると、樹脂の合成における制御がしやすい点で好ましい。

また、さらに構成単位 (a 3) を含む三元系の場合は、構成単位 (a 1) は全構成単位中 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル% とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル%、(a 3) は全構成単位中 5~50 モル%、好ましくは 10~40 モル% とすると、耐エッチング性、解像性、密着性、レジストパターン形状の点で好ましい。

また、さらに構成単位 (a 4) を含む四元系の場合は、構成単位 (a 1) は全構成単位中 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル% とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル%、(a 3) は全構成単位中 5~50 モル%、好ましくは 10~40 モル%、(a 4) は全構成単位中 1~30 モル%、好ましくは 5~20 モル% とすると、上記特性を維持しつつ、孤立パターン、セミデンスパターンの解像性に優れ好ましい。

#### 【0056】

さらに詳しくは、前記樹脂 (A) としては、解像度、レジストパターン形状などの点から、以下の共重合体 (イ) が好ましい。

共重合体 (イ)：構成単位 (a 1m) 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル%、構成単位 (a 2a) 20~60 モル%、好ましくは 30~50 モル%、構成単位 (a 3a) 5~50 モル%、好ましくは 10~40 モル%、及び構成単位 (a 4m) 1~30 モル%、好ましくは 5~20 モル% からなる共重合体。なお、上付文字 m はメタクリレート、上付文字 a はアクリレートを意味する。

#### 【0057】

(A) 成分の質量平均分子量（ゲルろ過クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）は、特に限定するものではないが、好ましくは5000～30000、さらに好ましくは7000～15000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

#### 【0058】

なお (A) 成分は、前記構成単位 (a1)～(a4) にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することができる。

#### 【0059】

##### < (C) 成分 >

(C) 成分としては、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分、及び後述する任意の成分を溶解し、均一な溶液とすることができまするものであればよく、従来化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0060】

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と

、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGMEA）、乳酸エチル（EL）  
、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラクトンを有する極性溶剤との混合溶  
剤は、（B）成分に対する溶解性が高く、ポジ型レジスト組成物のパーティクル  
リスクが低減されるため、好ましい。中でも、ELとの混合溶剤は、（B）成分  
の溶解性が高く、パーティクルリスクの低減効果が大きいことから、好ましい。

PGMEAと極性溶剤との配合比は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考  
慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~8:2、より好ましくは2:  
8~5:5の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの  
質量比が好ましくは2:8~5:5、より好ましくは3:7~4:6であると好  
ましい。

PGMEAの配合量が上記割合よりも多いと、得られるレジストパターンの断  
面形状がT-トップ状になる傾向がある。また、（C）成分に対する（B）成分  
の溶解性が低くなり、パーティクルリスクが高くなる傾向がある。一方、極性溶  
剤の配合量が上記割合よりも多いと、得られるレジストパターンの断面形状がテ  
ーパー状になり、ホワイトバンドが見られたり、膜減りが大きくなる傾向がある  
。また、DOFのフォーカスマージンも小さい傾向がある。

また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少  
なくとも1種と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割  
合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

### 【0061】

#### < (D) 成分 >

本発明のレジスト組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安  
定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、（D）公知のアミン類  
、好ましくは第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等のアミンを含  
有させることができる。

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコー  
ルのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン  
、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブ

ロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの（D）成分は、（A）成分に対して、通常0.01～2.0質量%の範囲で用いられる。

#### 【0062】

レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

#### 【0063】

レジスト組成物は、前記（A）成分と前記（B）成分と、その他の任意の成分を（C）成分に溶解させて製造することができる。レジスト組成物中の（C）成分の量は特に限定されず、例えば基板等の上に塗布可能なポジ型レジスト組成物が得られる濃度とされる。

#### 【0064】

本発明のレジスト組成物は、特にArFエキシマレーザーに有用であるが、それより長波長のKrFエキシマレーザーや、それより短波長のF<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

#### 【0065】

この様な構成により得られるレジスト組成物を用いて得られるレジストパターンの断面形状は、テーパー状あるいはTトップ状が改善された良好なものである。また、ライン側壁部分のホワイトバンドも改善されている。さらに、露光時のDOFのフォーカスマージンも大きい。

また、本発明のレジスト組成物は、長期保存時のパーティクルリスクも小さい。

。

#### 【0066】

### 《レジストパターン形成方法》

本発明のレジストパターン形成方法は、例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、本発明のレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、レジスト膜を形成する。これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.05～1.0質量%、好ましくは0.05～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

### 【0067】

#### 【実施例】

以下、実施例を示して本発明を詳しく説明する。

#### 実施例1

以下の(A)～(D)成分を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

(A) 成分：下記モノマー(a1)～(a4)を共重合させたポリマー（質量平均分子量=1000.0） 100質量部

(a1) 2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート(35モル%)

(a2) ノルボルナンラクトンアクリレート([化10]において、Rが水素原子であり、その構成単位となるモノマー)(40モル%)

(a3) 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート(15モル%)

(a4) テトラシクロドデカニルメタクリレート([化17]において、Rがメチル基であり、その構成単位となるモノマー)(10モル%)

(B) 成分：式(I1)の化合物であり、Y-はノナフルオロブタンスルホネー

ト

3. 7 質量部

(C) 成分：EL／PGMEA (7/3) の混合溶剤 1300 質量部

(D) 成分：トリエタノールアミン 0.3 質量部

## 【0068】

## 比較例1

実施例1の(B)成分に換えて、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルホネート3.5質量部を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、ポジ型レジスト組成物を得た。

## 【0069】

## 比較例2

実施例1の(B)成分に換えて、トリ(4-tert-ブチルフェニル)スルfonylumノナフルオロブタンスルホネート4.0質量部を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、ポジ型レジスト組成物を得た。

## 【0070】

## 試験例1 「レジストパターン形状」

実施例1、比較例1及び2で得られたポジ型レジスト組成物をスピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間プレベークし、乾燥することにより、膜厚0.33μmのレジスト層を形成した。ついで、ArF露光装置NSR S-302(ニコン社製；NA(開口数)=0.60, 2/3輪体照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)をマスクパターンを介して選択的に照射した。そして、95℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

その結果、ライン幅80nmのライン&スペース(80nm/240nmピッチ)のレジストパターンを得た。

## 【0071】

実施例1のポジ型レジスト組成物を用いて得られたパターン(実施例パターン)と比較例1及び2のポジ型レジスト組成物を用いて得られたパターン(比較例パターン1及び2)とを比較した。

その結果、比較例パターン1の断面形状はラインのトップ部分が小さくなつたテーパー状であった。また、ライン側壁に顯著なホワイトバンドが見られた。特に、焦点深度幅が-200 nm～+200 nmの範囲をはずれると、膜減りが大きく、フォーカスマージンが小さかった。

また、比較例パターン2の断面形状はラインのトップ部分が大きくなつたT-トップ状であった。

一方、実施例で得られたレジストパターンは、比較例で得られたレジストパターン1及び2と比較して、断面形状が矩形であり、解像性やその他のリシグラフィー特性も損なわれていなかつた。また、焦点深度幅が-200 nm～+400 nmの範囲内であれば膜減りもほとんど見られず、比較例1に比べてプラス側のフォーカスマージンが向上していた。

### 【0072】

#### 試験例2「パーティクルリスク」

実施例1、比較例1及び2で得られたポジ型レジスト組成物を、室温で保存した。各レジスト組成物のパーティクル数を、液中パーティクルカウンター（Rion社製、製品名：KS-41）を用いて評価した。測定限界は2万個/cm<sup>3</sup>位以上である。また、製造直後のレジスト組成物中の異物は10個/cm<sup>3</sup>以下に調整した。

その結果、実施例1及び比較例1のポジ型レジスト組成物は、室温で1ヶ月間パーティクルの増加が見られず、初期の状態で安定していた。

一方、比較例2のポジ型レジスト組成物は、パーティクル数の増加が著しく、室温では2週間で検知できない程増加した状態（セルNG）となつた。

### 【0073】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のポジ型レジスト組成物は、酸発生剤として、特定の化合物（I）が配合されていることにより、形状の良好なレジストパターンを形成することができる。

また、パーティクルリスクが小さく、レジストの保存安定性に優れている。

さらには、焦点深度幅特性に優れている。

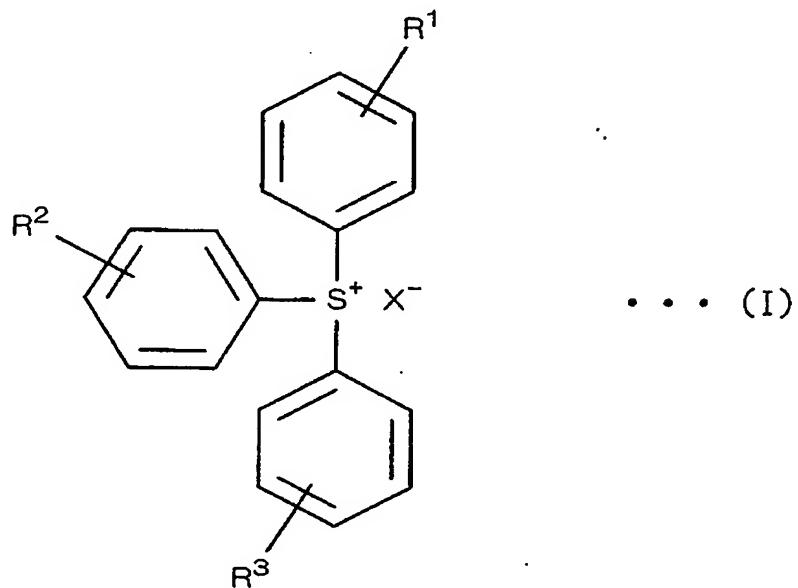
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 得られるレジストパターンの形状が良好なレジスト組成物及び該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、有機溶剤（C）とを含むレジスト組成物であって、（B）成分として一般式（I） [R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し；X<sup>-</sup>はアニオンを表す] の化合物を含むレジスト組成物。

【化1】



【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-373936
受付番号	50201960604
書類名	特許願
担当官	伊藤 雅美 2132
作成日	平成15年 1月20日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
--------	-----------

【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
----------	--------------------

【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社
----------	------------

## 【代理人】

【識別番号】	100106909
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
----------	-----------------------

【氏名又は名称】	棚井 澄雄
----------	-------

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
----------	------------------------

【氏名又は名称】	ル 志賀国際特許事務所
----------	-------------

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
----------	------------------------

【氏名又は名称】	ル 志賀国際特許事務所
----------	-------------

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
----------	------------------------

【氏名又は名称】	ル 志賀国際特許事務所
----------	-------------

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
----------	------------------------

【氏名又は名称】	ル 志賀国際特許事務所
----------	-------------

【氏名又は名称】	柳井 則子
----------	-------

次頁無

特願 2002-373936

出願人履歴情報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
氏 名 東京応化工業株式会社